

P.6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-295662

(43)Date of publication of application : 02.12.1988

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
C08L 25/08

(21)Application number : 62-128474 ✓

(71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1987

(72)Inventor : HAZAMA KAZUHIKO
ASAMI SHUHEI
HAYASHI YOSHIHISA
UEHARA HIROSHI

(54) TRANSPARENT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form a transparent resin composition excellent in moldability and transparency and useful as an optical information material, by mixing an aromatic polycarbonate with a specified aromatic vinyl copolymer.

CONSTITUTION: This transparent resin composition is formed from 20W98wt.% aromatic polycarbonate [A] and 80W2wt.% aromatic vinyl copolymer [B] consisting of 30W98pts.wt. aromatic vinyl monomer (a), 50W1pt.wt. (meth) acrylate (b) having a halogenated aromatic group in the alcohol moiety and 50W1pt.wt. monomer (c) copolymerizable with monomer (a) and (b). As said aromatic vinyl monomer (a), styrene or α -methylstyrene is desirable. As said halogenated aromatic group of said (meth)acrylate (b), a chlorinated aromatic group or a brominated aromatic group is desirable. Examples of said copolymers (c) include (meth)acrylates, (meth) acrylic acid, (meth)acrylamide and (meth) acrylonitrile.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8--6021

(24) (44)公告日 平成8年(1996)1月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P			
25/08	L E C			
33/16	L J E			

発明の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭62-128474 ✓	(71)出願人	999999999 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	昭和62年(1987)5月27日	(72)発明者	間 和彦 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和 ガス化学工業株式会社中條工場内
(65)公開番号	特開昭63-295662	(72)発明者	浅見 周平 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和 ガス化学工業株式会社中條工場内
(43)公開日	昭和63年(1988)12月2日	(72)発明者	林 善久 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和 ガス化学工業株式会社中條工場内
		(72)発明者	上原 浩 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和 ガス化学工業株式会社中條工場内
		(74)代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)
		審査官	中島 庸子

(54)【発明の名称】 透明樹脂組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート20~98重量%と、

(B) (a) 芳香族ビニル単量体30~98重量部、
(b) アルコール部分にハロゲン化芳香族基を有する
(メタ)アクリル酸エステル50~1重量部および
(c) 前記単量体(a)および(b)と共重合可能な
単量体50~1重量部で構成される芳香族ビニル共重合体
80~2重量%とからなる透明樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族ビニル単量体(a)がスチレンまたは
α-メチルスチレンである特許請求の範囲第1項に記載の
透明樹脂組成物。

【請求項3】 (メタ)アクリル酸エステル(b)のハロ
ゲン化芳香族基がクロル化芳香族基またはブロム化芳香
族基である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の

2

透明樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、透明樹脂組成物に関するものである。詳しく述べると、成形加工性に優れ、特に光ディスク板素材等の光学用途に好適な透明樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、ポリカーボネートは、透明性、耐熱性および耐衝撃性に極めて優れた特性を有し、これらの特性を必要とする分野に広く利用されている。しかしながら、成形加工時に高い成形温度を必要とする等、成形性が悪いという欠点があった。このような欠点を改良するために、ポリカーボネートに他の樹脂を配合する方法が種々提案されているが、ほとんどの場合、得られる成形物が不透

明になるという欠点があった。

透明性が高くかつ成形性の良好なポリカーボネート組成物としては、例えば、(A) ポリカーボネート含有樹脂重合体と (B) 芳香族ビニル単量体およびアルキルアクリレートおよび必要によりアリル基含有単量体とからなるポリカーボネート樹脂組成物 (特公昭59-42,023号) および (A) ポリカーボネート含有樹脂重合体と

(B) 芳香族ビニル単量体、(メタ) アクリル酸エステル誘導体および必要により共重合性多官能単量体およびアリル基含有単量体を重合して得られる共重合体とからなるポリカーボネート樹脂組成物 (特公昭59-42,024号) が提案されている。しかしながら、このようなポリカーボネート樹脂組成物の成形物は、例えば厚みが3mmにおいて、ヘーズが5%以上であって、その良好な成形性にもかかわらず透明性が未だ不充分であるという問題点があった。

また、芳香族ポリカーボネートと、不飽和モノまたはジカルボン酸ならびにそれらの誘導体を共重成分とするスチレン系樹脂とよりなる芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物 (特開昭61-19,656号) が提案されている。しかしながら、このような樹脂組成物は、透明性が未だ不充分であるばかりでなく、酸の残存により、成形時金型腐食が問題となる。

(発明が解決しようとする問題点)

したがって、本発明の目的は、新規な透明樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、成形性および透明性に優れた成形品を形成し得る芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、例えば光ディスク等の光学情報材料として必要な成形性、透明性、複屈折等の物性に優れた成形物を形成し得る芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

これらの諸目的は、(A) 芳香族ポリカーボネート20~98重量%と、(B) (a) 芳香族ビニル単量体30~98重量部、(b) アルコール部分にハロゲン化芳香族基を有する(メタ)アクリル酸エステル50~1重量部および(c) 前記単量体(a) および(b) と共重合可能な単量体50~1重量部で構成される芳香族ビニル共重合体80~2重量%とからなる透明樹脂組成物により達成される。

すなわち、本発明によれば、芳香族ポリカーボネートと、芳香族ビニル単量体を主成分とする共重合体との組成物において、共重合体の合成単量体が、前記単量体(a) および(b) である場合、あるいは(a) および(c) である場合、十分な透明性が得られないが、(a) および(b) に更に(c) を加えた場合には、優れた透明性が得られるのである。

例えば、芳香族ポリカーボネートとして、ビスフェノールA型ポリカーボネートを使用し、これにスチレン95

重量部とトリブロムフェニルメタクリレート5重量部の共重合体を40重量%の含量になるようブレンドした場合、不透明な乳白色の組成物しか得られない。また、スチレン95重量部とアクリロニトリル5重量部の共重合体との組成物も半透明であった。ところが、スチレン90重量部、トリブロムフェニルメタクリレート5重量部およびアクリロニトリル5重量部からなる共重合体を使用した場合、驚くべきことに透明性の優れた組成物が得られた。さらにこれの成形性は良好であった。

(作用)

本発明において、芳香族ポリカーボネート(A) 20~98重量%に対して芳香族ビニル単量体(B) は80~2重量%の範囲で配合されるが、好ましくは(A) 40~90重量%に対し、(B) 60~10重量%の範囲である。すなわち、芳香族ポリカーボネート(A) が20重量%未満では得られる組成物が脆弱であり、一方、95重量%を越えると成形性の改良が不十分となるからである。

本発明による透明樹脂組成物に使用される芳香族ポリカーボネートとしては、芳香族ジオールとホスゲンとをアルカリ水溶液-塩化メチレン系で反応させる界面法、塩化メチレン等の有機溶媒およびピリジンをういた系で反応させるピリジン法、芳香族ジオールとジカーボネート化合物とを熔融減圧下で反応させる熔融法等の方法で製造されたものがあるが、なかでも界面法が最も好ましい。その歳に用いられる芳香族ジオールとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソペンタン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソヘキサン、4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1,1'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のビスフェノール類およびヒドロキノ、レゾルシン、o-メチレゾルシン、o-クミルレゾルシン等の2価フェノール化合物の1種または2種以上があり、特に好ましくは芳香族ジオールとしてビスフェノールAがある。芳香族ビニル共重合体(B) は、(a) 芳香族ビニル単量体30~98重量部、好ましくは40~96重量部、(b) アルコール部分にハロゲン化芳香族基を有する(メタ)アクリル酸エステル50~1重量部、好ましくは30~2重量部、(c)

前記単量体 (a) および (b) と共重合し得る単量体50
 ～1 重量部、好ましくは30～2 重量部よりなる配合成分
 を重合させて得られる共重合体である。

芳香族ビニル単量体 (a) としては、スチレン、 α -
 メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチ
 レン、ハロゲン核置換スチレン等があり、好ましくはス
 チレンおよび α -メチルスチレン、最も好ましくはスチ
 レンである。

アルコール部分にハロゲン化芳香族基を有する (メ
 タ) アクリル酸エステル (b) としては、クロルフェニ
 ルアクリレート、ジクロルフェニルアクリレート、トリ
 クロルフェニルアクリレート、テトラクロルフェニルア
 クリレート、ペンタクロルフェニルアクリレート、プロ
 モフェニルアクリレート、ジプロモフェニルアクリレ
 ート、トリプロモフェニルアクリレート、ペンタプロム
 フェニルアクリレート、クロルフェニルメタクリレート、
 ジクロルフェニルメタクリレート、トリクロルフェニル
 メタクリレート、テトラクロルフェニルメタクリレ
 ート、ペンタクロルフェニルメタクリレート、プロモフェ
 ニルメタクリレート、ジプロモフェニルメタクリレ
 ート、トリプロモフェニルメタクリレート、ペンタプロム
 フェニルメタクリレート等が好ましい。

単量体 (a) および (b) と共重合し得る単量体
 (c) としては、メチルアクリレート、エチルアクリレ
 ート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレ
 ート、ブチルアクリレート類、2-エチルヘキシルアクリ
 レート、ラウリルアクリレート、シクロヘキシルアクリ
 レート、フェニルアクリレート等の炭素原子数1～18、
 好ましくは1～12のアクリル酸エステル、メチルメタク
 リレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレ
 ート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレ
 ート類、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリル
 メタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェ
 ニルメタクリレート等の炭素原子数1～18、好ましくは
 1～12のメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリ
 ル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニ
 トリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン
 酸イミド、モノメチルマレエート、モノエチルマレエ
 ート、モノイソプロピルマレエート、ジメチルマレエ
 ート、ジエチルマレエート等がある。

上記単量体配合物から、公知の、例えば塊状重合、溶
 液重合、懸濁重合あるいは乳化重合といった手法を用い
 て、芳香族ビニル共重合体が製造される。

共重合体の重量平均分子量は、60,000～500,000のも
 のが好ましく、特に80,000～200,000がよい。分子量が
 小さいと組成物が脆弱となり、また大きすぎるとポリカ
 ーボネートとの熔融混合物で均一分散が難しくなり、ま
 た組成物の成形性も低下する。

分子量の制御に、連鎖移動剤を使用するのが便利であ
 り、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソブ

ロピルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 t -ブ
 チルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -オ
 クチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、エチ
 ルチオグリコレート、メルカプトエタノール、チオ β -
 ナフトール、チオフェノール等が、モノマー成分全量
 に対し0.005～0.5重量%使用される。

また、ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブ
 チロニトリル、アゾビス (ガンマジメチルバレロニト
 リル) 等のようなアゾ重合開始剤、またはベンゾイルパ
 ーオキシaid、クミルパーオキシaid、オキシネオデカ
 ノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、
 t -ブチルクミルパーオキシaid、クメンハイドロパー
 オキシaid、 t -ブチルハイドロパーオキシaid、シク
 ロヘキサノンパーオキシaid、メチルエチルケトンパー
 オキシaid、ジクミルパーオキシaid、 t -ブチルハ
 イドロパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid等のよ
 うなパーオキシ重合開始剤が使用できる。これらをモノ
 マー成分の全量に対して0.05～0.5重量%添加した場合、5
 0～140℃の温度で2～20時間重合させることにより、共
 重合体が得られる。

本発明を実施するに際し、各成分を混合する方法とし
 ては、例えば溶融状態にある一方の重合体に他方の重合
 体をペレットまたは溶融状態で添加して均一に混合する
 か、あるいは両者ともペレット状のものまたは粉末状と
 ペレット状のものとを予め混合したのち、混合器内で溶
 融混合してもよい。

本発明による透明樹脂組成物には、得られる成形物の
 諸特性に害を与えない範囲で、必要に応じ公知の滑剤、
 各種安定剤等を配合してもよい。

このようにして得られる透明樹脂組成物は、射出成形
 法、トランスファー成形法、圧縮成形法、押出成形法等
 の成形法により任意の形状に成形できる。

(実施例)

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明す
 る。なお、下記実施例および比較例において、部および
 %は、特にことわらない限り重量による。

実施例 1

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた三つ口フラ
 スコにスチレン90部、トリプロムフェニルメタクリレ
 ート5部、メチルメタクリレート5部、 t -ブチルハ
 イドロパーオキシaid (パーブルIB) 0.1部および n -ド
 デシルメルカプタン0.1部よりなる混合物を供給し、80℃
 の温度で攪拌下に6時間重合を行なった。反応生成物に
 n -ヘキサン1,000部を加えて沈澱させ、ついで20mmHg
 の減圧下に90℃の温度で48時間乾燥を行なって、芳香族
 ビニル共重合体 (重量平均分子量180,000) を得た。重
 合率は30%であった。

芳香族ポリカーボネート [A-2200、出光石油化学株
 式会社製の2,2'-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)プ
 ロパンポリカーボネート] 60部に、上記方法で製造した

芳香族ビニル単量体40部を添加し、ブラベンダー型ミキサーを用いて220℃で7分間混練した。この混練物を180℃でプレス成形して板状物を得た。この成形物について透明性、熔融粘度および複屈折および引張強度を測定したところ、第2表の結果が得られた。

なお、透明性は、JIS K 7105によりヘーズを測定した。

熔融粘度は、キャピログラフ（東洋精機株式会社製）を用いて、下記条件で測定した。

測定温度240℃

剪断速度 $1 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$

複屈折率は、240℃に熔融した樹脂を、直径が1mmのノズルから室内に引出し、5倍に延伸して分子配向させたストライドについて、歪検査機（東芝製SVP-10P型）を用いて測定した。

分子量はG.P.C.を用いて測定し、ポリスチレン換算で表示した。

実施例2～7

第1表に示す単量体を用いて実施例1と同様な方法で芳香族ビニル共重合体を製造し、該共重合体を第1表に示す割合で芳香族ポリカーボネートと、実施例1と同様の方法で混練した透明樹脂組成物を得た。この組成物を実施例1と同様な方法でプレス成形し、かつ成形物の物性を測定したところ、第2表の結果が得られた。

比較例1～3

第1表に示す単量体を用いて実施例1と同様な方法で

芳香族ビニル共重合体を製造し、該共重合体を第1表に示す割合で芳香族ポリカーボネートと、実施例1と同様の方法で混練して透明樹脂組成物を得た。この組成物を実施例1と同様な方法でプレス成形し、かつ成形物の物性を測定したところ、第2表の結果が得られた。

比較例4

市販の芳香族ポリカーボネート（A-2200）についても、第1表と同様な方法で成形物について物性を測定したところ、第2表の結果が得られた。

10 実施例10

2,4ジクロロフェニルメタクリレート20部、メチルメタクリレート5部、スチレン45部、p-クロルスチレン20部、t-ブチルヒドロパーオキシオイド0.1部およびn-ドデシルメルカプタン0.2部よりなる混合物を用いて、実施例1と同様な方法で芳香族ビニル共重合体（重量平均分子量85,000）を製造した。該共重合体10部と芳香族ポリカーボネート〔A-2200〕90部を、実施例1と同じ方法で混練して透明樹脂組成物を得た。これをプレス成形して得たシート（厚さ3mm）のヘーズは、3.0%であった。

実施例11

実施例9において、単量体混合物を、スチレン45部、p-クロルスチレン40部、p-クロロフェニルアクリレート10部およびメチルメタクリレート5部をかえて、ブレンド物のシートを得た。共重合体の重量平均分子量は90,000であり、厚さ3mmのシートのヘーズは4.5%であった。

第1表

芳香族ビニル共重合体(B)									ポリカーボネート配合量 (重量%)
実施例	単量体(a)		単量体(b)		単量体(c)		重量平均分子量	配合量(重量%)	
1	スチレン	90	TBPMA	5	MMA	5	180,000	40	60
2	スチレン	90	TBPMA	5	MMA	5	//	20	80
3	スチレン	90	TBPMA	5	AN	5	150,000	40	60
4	スチレン	90	TBPMA	5	MMA	5	170,000	20	80
					MAA	2			
5	スチレン	70	TBPMA	5	MMA	5	120,000	40	60
	α -ST	20							
6	スチレン	60	TBPMA	20	MMA	20	90,000	20	80
7	スチレン	87	DBPMA	8	MMA	5	100,000	20	80
8	スチレン	92	PBPMA	3	MMA	5	100,000	20	80
9	スチレン	92	PCPA	5	MMA	3	120,000	10	90
比較例									
1	スチレン	95	TBPMA	5	—		150,000	40	60
2	スチレン	95	—		ベンジルアクリレート	5	160,000	40	60
3	スチレン	95	—		AN	5	140,000	40	60
4	ポリカーボネート						—	—	100

注) 各単量体の数字は重量部

TBPMA: トリプロモフェニルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

MA: メチルアクリレート

AN：アクリロニトリル
DBPMA：2,4-ジブロムフェニルメタクリレート
PBPMA：ペンタブロムフェニルメタクリレート
PCPA：ペンタクロムフェニルアクリレート

第 2 表

実施例	透明性ヘーズ (%)	熔融粘度 (ポイズ)	複屈折 (μm)
1	2.5	2.2×10 ³	15
2	1.9	3.4×10 ³	75
3	2.7	2.4×10 ³	25
4	3.4	3.3×10 ³	25
5	3.5	2.6×10 ³	45
6	3.8	3.1×10 ³	45
7	4.0	2.2×10 ³	75
8	3.5	3.3×10 ³	75
9	4.5	5.5×10 ³	
比較例			
1	乳白色	—	—
2	10.0	—	—
3	30.3	—	—
4		10.9×10 ³	215以上

(発明の効果)

以上述べたように、本発明は、(A) 芳香族ポリカーボネート20～98重量%と、(B) (a) 芳香族ビニル単量体30～98重量部、(b) アルコール部分にハロゲン化芳香族基を有する(メタ)アクリル酸エステル50～1重量部および(c) 前記単量体(a)および(b)と共重合可能な単量体50～1重量部で構成される芳香族ビニル共重合体80～2重量部とからなる透明樹脂組成物であるから、透明性が極めて良好であるにもかかわらず成形性が優れているので、光ディスク等の光学情報材料として優れた効果を発揮する。